

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO  
10/092920  
03/08/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-087924

出 願 人

Applicant(s):

株式会社リコー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3103080

【書類名】 特許願

【整理番号】 0007703

【提出日】 平成13年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 トナー及びその製造方法

【請求項の数】 23

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 山下 裕士

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 田中 千秋

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 杉山 恒心

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 渡辺 和人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 江本 茂

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 富田 正実

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808573

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する電子写真用トナーにおいて、

該トナーが少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナー母体粒子と該トナー母体粒子の表面に主として存在する帯電制御剤から構成され、

該トナーの円形度が 0.96～0.99 であり、

帯電制御剤以外の成分には存在せず帯電制御剤のみに存在する、水素、炭素、酸素及び希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第 5 周期までの一元素に対して XPS によって測定されたトナー表面に存在する元素量 M (重量%) と、同じ元素に対して粒子全体に存在する元素量 T (重量%) との比 (M/T) が 10～1000 であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 上記比 (M/T) が、20～500 であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 上記トナーがさらにシリコン樹脂コートされたキャリアを含有し、該キャリアとトナーの摩擦帯電立ち上り性 ( $Q/M1$ ) / ( $Q/M2$ ) が 0.7～1.3 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真用トナー (ただし、( $Q/M1$ ) とは一定の攪拌条件における 15 秒後の帯電量 ( $\mu C/g$ )、( $Q/M2$ ) とは同一条件における 600 秒後の帯電量 ( $\mu C/g$ ) を表す)。

【請求項 4】 上記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu m$  であり、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比 ( $D_v/D_n$ ) が 1.2 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】 上記帯電制御剤の量 (重量%) が 0.01～2.0 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 6】 上記帯電制御剤がサリチル酸誘導体の金属錯体又は塩であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 7】 上記トナーがワックスを含有し、該ワックスのトナー内部で

の平均分散径が0.2～2.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項8】 上記結着樹脂のうち、最も高い組成の樹脂がポリエステルであり、該結着樹脂の溶解成分の分子量分布のピークが1000～30000であり、30000以上の含有率が1～10%であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項9】 上記トナー母体粒子が、混練粉碎法より製造された粒子を所定の円形度まで熱及び／又は機械的衝撃力によって形状をととのえた粒子を用いて製造されたことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項10】 上記トナー母体粒子が、水系媒体中でトナー組成物を懸濁重合することにより製造された粒子、又は、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散乳化して製造された粒子を用いて製造されたことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項11】 上記トナー母体粒子が、ポリエステルを含むトナー組成物をモノマー又は有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られることを特徴とする請求項8記載の電子写真用トナー。

【請求項12】 上記ポリエステルがウレア結合を有するポリエステルであることを特徴とする請求項11に記載の電子写真用トナー。

【請求項13】 上記トナー母体粒子が、プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散して得られる粒子であり、該トナー母体粒子中にウレア結合を有するポリエステルが生成していることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項14】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する電子写真用トナーの製造方法であって、該トナーが少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナー母体粒子と該トナー母体粒子の表面に主として存在する帯電制御剤から構成され、

トナー母体粒子を水系媒体中で製造する工程又は混練粉碎法より製造されたトナー母体粒子を所定の円形度まで熱及び／又は機械的衝撃力によって形状を整え

る工程と、

トナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する工程を含み、

上記トナーの円形度が0.96～0.99であり、帯電制御剤以外の成分には存在せず帯電制御剤のみに存在する、水素、炭素、酸素及び希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第5周期までの一元素に対してXPSによって測定されたトナー表面に存在する元素量M（重量％）と、同じ元素に対して粒子全体に存在する元素量T（重量％）との比（M/T）が10～1000であることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項15】 上記トナー母体粒子が、混練粉碎法より製造された粒子を所定の円形度まで熱及び／又は機械的衝撃力によって形状を整えた粒子、水系媒体中でトナー組成物を懸濁重合することにより製造された粒子、並びに、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散乳化して製造された粒子のいずれか一種であることを特徴とする請求項14記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項16】 上記トナー母体粒子が、ポリエステルを含むトナー組成物を、モノマー又は有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散乳化して製造された粒子であることを特徴とする請求項14に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項17】 上記トナー組成物が、ウレア結合を有するポリエステルを含むトナー組成物であることを特徴とする請求項15又は16に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項18】 上記トナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する工程で、回転体の周速が40～150 m/sであることを特徴とする請求項14～17のいずれか一項に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項19】 上記トナー母体粒子が、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散乳化させて得られる粒子であって、該トナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混

合する工程で、回転体の周速が  $40 \sim 150 \text{ m/s}$  であることを特徴とする請求項 15 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 20】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の現像装置によって、感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により現像する多色現像方法において、用いる現像剤に、円形度が  $0.96 \sim 0.99$  であり、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量  $M$  (重量%) と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量  $T$  (重量%) の比 ( $M/T$ ) が  $10 \sim 1000$  である電子写真用トナーを用いたことを特徴とする多色現像方法。

【請求項 21】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の現像装置によって、感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により現像した後、中間転写体に転写する多色転写方法において、用いる現像剤に、円形度が  $0.96 \sim 0.99$  であり、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量  $M$  (重量%) と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量  $T$  (重量%) の比 ( $M/T$ ) が  $10 \sim 1000$  である電子写真用トナーを用いたことを特徴とする多色転写方法。

【請求項 22】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の現像装置によって、複数の感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により各感光体上に現像する多色現像方法において、用いる現像剤に、円形度が  $0.96 \sim 0.99$  であり、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量  $M$  (重量%) と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量  $T$  (重量%) の比 ( $M/T$ ) が  $10 \sim 1000$  である電子写真用トナーを用いたことを特徴とする多色現像方法。

【請求項 23】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の現像装置によって、複数の感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により各感光体上に現像した後、中間転写体に各色の現像剤を順次転写する多色転写方

法において、用いる現像剤に、円形度が0.96から0.99であり、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量M（重量％）と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量T（重量％）の比（ $M/T$ ）が10～1000である電子写真用トナーを用いたことを特徴とする多色転写方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー及びその製造方法に関する。更に詳しくは、直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー及びその製造方法に関する。更に、直接又は間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真トナー、その製造方法及び現像方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。二成分系現像剤の場合はキャリアとの接触によって、一成分系現像剤の場合は現像スリーブヘトナーを供給するための供給ローラとの接触や、現像スリーブ上でトナー層を均一化するための層厚規制ブレードなどとの接触によって摩擦帯電が行われる。

【0003】

感光体等の像担持体上の静電荷像を忠実に再現するためにはトナーの帯電特性は重要であり、そのための帯電制御剤の種類やトナーに組み込む方法が種々検討



されている。特に帯電制御剤は高価な場合が多く、トナー粒子表面で機能することからトナー粒子表面に少量配置する試みが行われている。特開昭63-104064、特開平05-119513、特開平09-127720、特開平11-327199の公報ではトナー粒子表面に帯電制御剤を付着させてトナーに帯電性を付与しようとしているが、その帯電性は十分でなく、表面から脱離しやすいものであり、その製造法も目的とする帯電性を提供できるものではなかった。

## 【0004】

近年、重合法等の粉碎トナーとは異なる形状のトナーの製造法が検討されている。そのような工法は、形状が比較的球形で小粒径、しかも粒度分布が狭いトナーを製造するのに適している。形状が比較的球形である小粒径トナーは感光体や中間転写体との引力が弱く、高効率な転写性を与え、高解像度の画像を再現できる。しかも実機内部での感光体、現像ブレード、キャリアとの接触、クリーニングブレード等との接触による過粉碎を受けにくいため、経時の粒径変動の少ないトナーを提供することができる。比較的球形に近い形状のトナーの場合、表面の帯電制御剤の量はトナー特性にとって非常に重要な条件である。

## 【0005】

従って、トナー表面の帯電制御剤の量を制御して適正な帯電量と帯電速度を得ようとする試みが特開平04-21862や特開2000-112180で行われているが、粒子内部に帯電制御剤を存在させ、しかも粒子表面にも存在させて帯電制御を行う効率の悪いやり方であった。また、表面に存在する帯電制御剤粒子の割合を規定している特開平04-21862では、表面分析によれば表面の元素の存在個数割合は測定できるが、帯電制御剤分子の個数割合は表面に存在する配合物が不明であるため、またそれぞれの配合物の分子構造がわかっても算出はできない。また、両者ともトナーの帯電現象に対するトナー形状の影響の検討はまったく行われていなかった。特開2000-112180では粒子全体と表面の帯電制御剤濃度を規定しているが、積極的に表面に帯電制御剤を配置しようとしたものでもなく、そのため表面と内部の濃度比も10以下と低いものであった。したがって急速な帯電立ち上り性を発揮することは困難であり、内部に帯電制御剤があるため定着性、画像の透明性に対する悪影響についてはなんら解

決されていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明では、高効率な転写性を与え、高解像度の画像を再現でき、比較的球状の形態の小粒径で狭い分布のトナーであっても、トナーが補給された時やキャリアと接触したり、現像スリーブ上に乗せられたりした時の帯電速度が速く、トナー粒子間で、帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が表現できる電子写真用トナーを提供しようとするものである。

【0007】

さらに低温定着性と高い透明性、優れた離型温度幅を有し、低温定着性と高い透明性、優れた離型温度幅を有する電子写真用トナーを提供しようとするものである。

【0008】

さらに水系媒体から製造されたトナーにおいても帯電速度が速く、トナー粒子間で、帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が表現できる形状の制御されたトナーを提供しようとするものである。

【0009】

さらにトナー表面へ帯電制御剤を均一に付着させる処理方法を提供しようとするものである。

【0010】

さらに以上述べたようなトナー粒子のフルカラーによる多色現像方法、上記のようなトナーの製造方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記のように比較的球形に近い形状のトナーの場合には表面の帯電制御剤の量を制限しなければならないが、本発明者等はまずその理由を検討し、以下1)～3)に述べる理由が重要であることに着目した。

【0012】

1) 同一粒径ではトナー形状が球形であると不定形トナーに比ベトナー粒子の

表面積が小さく、帯電に有効利用できる表面が少ない。すなわち表面積が小さいために帯電速度や帯電のレベルも低くトナー内部の帯電制御剤の量に比べ、一定以上の量が必要となってくる。しかし表面に存在する帯電制御剤の量が多すぎると実機内部の帯電部材や接触部品への汚染を引き起こすためその量にはおのずと限界がある。

【 0 0 1 3 】

2) トナー粒子の形状が球形であると粒子のすべての方向に表面がさらされるため、他の部材と接触した際に、粒子表面の局所的融解、帯電制御剤の表面への埋没や変質が起こりやすく、不定形トナーに比べ、トナー表面の帯電制御剤量が一定以上必要となってくる。

【 0 0 1 4 】

3) 重合法等の水系媒体から製造されるトナー中に帯電制御剤を配合しようとすると、通常 帯電制御剤は極性の高い化合物が多く、トナー粒子に配合されず水系媒体中に存在したまま粒子に取り込まれなかったり、わずかながらでも水系媒体中に溶解してトナー粒子表面に存在しなくなったりして満足な帯電性能を付与することができない。

【 0 0 1 5 】

そこで、本発明者らはトナー形状とその形状が帯電量に与える影響を検討し、上記の課題を解決すべく研究した結果、それらの課題は、特定の円形度の形状を有し、粒子表面に存在する帯電制御剤の量と粒子全体に存在する帯電制御剤の量の比が一定の範囲にあるトナー粒子を提供することによって解決できることを見出した。すなわち、本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する電子写真用トナーにおいて、

該トナーが少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナー母体粒子と該トナー母体粒子の表面に主として存在する帯電制御剤から構成され、

該トナーの円形度が 0.96～0.99 であり、

帯電制御剤以外の成分には存在せず帯電制御剤のみに存在する、水素、炭素、酸素及び希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第 5 周期までの一元素に対して XPS によって測定されたトナー表面に存在する元素量 M (重量%) と、

同じ元素に対して粒子全体に存在する元素量 $T$ （重量％）との比（ $M/T$ ）が10～1000であることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0016】

本発明の電子写真用トナーは円形度が0.96～0.99であり、より好ましくは0.975～0.985であるトナーが転写性が良好で高精細で高品位の画像を与える。その際、帯電制御剤以外の成分には存在せず帯電制御剤のみに存在する、水素、炭素、酸素及び希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第5周期までの一元素に対してXPSによって測定されたトナー表面に存在する元素量 $M$ （重量％）と、同じ元素に対して粒子全体に存在する元素量 $T$ （重量％）との比（ $M/T$ ）が10～1000である電子写真用トナーが、補給された時やキャリアと接触したり現像スリーブ上に乗せられたりした時の帯電速度が速く、トナー粒子間で帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が表現できる。本発明においては $M/T$ 値が10～1000であり、好ましくは20～700、さらに好ましくは20～500である。10未満であると著しく帯電量が低く、帯電速度が遅くなり、1000を超えると他の接触部材への汚染が激しく、地汚れの原因となる。その際、帯電制御剤量 $T$ （重量％）が0.01～2.0であることにより適正な帯電レベルを与えることができる。

【0017】

本発明におけるトナーは、上述したような特定の形状を有することが重要であり、トナーの形状がキャリアとの接触による帯電や、現像ロールとトナー層規制部材や供給ローラとの間に挟まれるトナーの帯電性や均一薄層性をほぼ決定する。球形からあまりに離れた不定形の形状では、トナーの薄層が薄すぎ、十分な現像量が得られない。またあまりに球形に近いと層規制部材や、供給ローラを通過しやすく、現像過多になり易い。従って本発明において、特に適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのには、上記のような特定の形状を有することが効果的である。

【0018】

さらに、粒子表面に存在する帯電制御剤と同一のものが粒子内部に存在しないことによって重合法等によって作られた比較的球形の粒子に帯電性を付与するこ

とができる。特に、粒子内部に帯電制御剤が存在しないことが帯電性に寄与しない成分をトナー内部から排除できることになり、トナーの色、透明性、定着性に対する帯電制御剤による阻害を防止し、フルカラー画像を形成する場合に有利に働く。

## 【 0 0 1 9 】

さらにこのようなトナーはシリコン樹脂コートされたキャリアとトナーの摩擦帯電立ち上り性  $(Q/M1) / (Q/M2)$  が 0.7 ~ 1.3 であることにより、マシンスタート時やトナーが補給された時、キャリアと接触したり現像スリーブ上に乗せられたりした時の帯電速度が速く、トナー粒子間で、帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が実現できる。

## 【 0 0 2 0 】

また、トナーの体積平均粒径が  $2 \sim 8 \mu m$  で体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比 ( $D_v/D_n$ ) が 1.2 以下であることがさらに実使用条件下で安定な高品位の画像を表現できる。

## 【 0 0 2 1 】

また、ワックスを含有し、トナー内部での平均分散径が  $2.0 \mu m$  以下、より好ましくは  $0.2 \sim 2.0 \mu m$  であることにより、適正な離型性を有し、表面に露出したワックスによってトナーと接触する部材が汚染されることなく、また外添剤のトナー表面への埋め込みの少ないものが提供できる。 $0.2 \mu m$  より小さい粒子が多いと、十分な離型性を発現できない。また、 $2 \mu m$  より大きい粒子が多いと、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。

## 【 0 0 2 2 】

また、本発明のトナーに用いる帯電制御剤は、サリチル酸誘導体の金属錯体又は塩であることが好ましく、その場合には表面に配置された時にその結晶形と帯電特性により安定して有効に帯電性を発揮できる。本発明者等の実験によりサリチル酸誘導体の金属錯体又は塩は、トナーに高い帯電量を付与する効果があると共に、トナーの帯電の立ち上がり性に優れるといった効果が有り、長期にわたり安定した現像性を維持できることが明らかとなった。更に、サリチル酸誘導体の

金属錯体又は塩を帯電制御剤に用いると、二成分現像剤において、長期の現像ユニットの攪拌においてもキャリア表面へのトナー中の帯電制御剤の剥がれによる付着が減少し、現像剤の帯電量変化が少ない。その上、一成分トナーにおいても、一成分現像装置における現像ローラー上での均一なトナーの薄層を得つつ、安定した帯電特性を得ることができる。

## 【 0 0 2 3 】

また、結着樹脂のうち最も高い組成の樹脂がポリエステルであることが好ましく、結着樹脂の溶解成分の分子量分布のピークが1000～30000であることが好ましく、より好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、30000を超えると低温定着性が悪化する。分子量30000以上の成分の含有率は1～30%、より好ましくは1～10%、更に好ましくは3～6%である。分子量30000以上の成分の含有率が1～30%であることにより、フルカラー画像を形成するトナーの発色性と離型性を満足することができる。含有率が1%未満では十分な耐ホットオフセット性が得られず、10%以上では光沢性、透明性が悪化する。また、 $M_w/M_n$ の値は5以下が好ましい。5以上だと、シャープメルト性に欠け、光沢性が損なわれる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明におけるトナー母体粒子は、混練粉碎法により製造された粒子を所定の円形度まで熱及び／又は機械的衝撃力によって形状を整えた粒子を用いて製造することができる。この他にも、トナー母体粒子として水系媒体中でトナー組成物を懸濁重合することにより製造された粒子、又は、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散乳化して製造された粒子を用いることができる。水系媒体中で製造されたトナーはトナー表面に帯電制御剤を配置するのが困難である。というのは、あまりに帯電制御剤の疎水性が高いと粒子内部に存在するし、親水性が高い粒子表面から脱離し、水系媒体中に逃げてしまうからである。

## 【 0 0 2 5 】

また、トナー母体粒子として、ポリエステルを含むトナー組成物をモノマー又

は有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる粒子を用いた電子写真用トナーが以上に述べた製造法の中で更に適している。

## 【 0 0 2 6 】

さらに、ウレア結合を有するポリエステルを含むトナー組成物を、モノマー又は有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる粒子をトナー母体粒子として用いた電子写真用トナーによって適正な定着特性を与えることができる。

## 【 0 0 2 7 】

さらにまた、トナー母体粒子として、プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、ウレア結合を有するポリエステルを生成させて得られる粒子を用いた電子写真用トナーが特にこの製造法において、高分子量の重合体成分をトナー中に配合することができ、好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の別の態様によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する電子写真用トナーの製造方法であって、該トナーが少なくとも結着樹脂と着色剤からなるトナー母体粒子と該トナー母体粒子の表面に主として存在する帯電制御剤から構成され、

トナー母体粒子を水系媒体中で製造する工程又は混練粉碎法より製造された粒子を所定の円形度まで熟及び／又は機械的衝撃力によって形状を整える工程と、

トナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する工程を含み、

上記トナーの円形度が 0.96～0.99 であり、帯電制御剤以外の成分には存在せず帯電制御剤のみに存在する、水素、炭素、酸素及び希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第 5 周期までの一元素に対して XPS によって測定されたトナー表面に存在する元素量 M (重量%) と、同じ元素に対して粒子全体に存在する元素量 T (重量%) との比 (M/T) が 10～1000 であることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法が提供される。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の製造法における帯電性付与のための攪拌処理装置、すなわちトナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する工程で用いられる装置とは、その容器が円筒形や平面の内壁を有しない略球体であり、連続した曲面を形成したものが好ましい。この連続した曲面以外に、粉体排出装置や、気体排出口などは含まれない。このような連続した曲面は安定した乱れのない高速気流を生み出し、処理する着色剤と樹脂を含む粒子間に与えるエネルギーの均一性を生み出す。例えばQ型ミキサ（三井鉱山社製）が適当な例として挙げられる。この工程で、後述するように水系溶媒中で製造された粒子としてトナーを用いれば、トナーに帯電性が付与されることになる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明においては、トナー母体粒子として、混練粉碎法より製造された粒子を所定の円形度まで熱及び／又は機械的衝撃力によって形状を整えた粒子、水系媒体中でトナー組成物を懸濁重合することにより製造された粒子、並びに、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散乳化して製造された粒子のいずれか一種を用いることができる。

## 【 0 0 3 1 】

このほか、本発明におけるトナー母体粒子としては、ポリエステルを含むトナー組成物をモノマー又は有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散乳化して製造された粒子を用いることができる。さらには、ウレア結合を有するポリエステルを含むトナー組成物を同様にして用いることができる。これらの材料を用いる方法は、帯電制御剤の適正な配置や定着特性を与えることができるため、好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

トナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する際には、回転体の周速が $40 \sim 150 \text{ m/s}$ で混合する工程を施すことによって、先に述べた水系媒体中で分散して得られる電子写真用トナーに帯電性を付与できる点で好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

また、本発明によれば、現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層



厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の現像装置によって、感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により現像する多色現像方法において、用いる現像剤に、円形度が0.96～0.99であり、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量M（重量%）と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量 T（重量%）の比（ $M/T$ ）が10～1000である電子写真用トナーを用いた多色現像方法が提供できる。電子写真用トナーとして、請求項1～13のいずれか一項に記載の本発明のトナーを好ましく用いることができる。

## 【0034】

また、複数の感光体を用いた多色現像方法においても、円形度が0.96～0.99であり、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量M（重量%）と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量T（重量%）の比（ $M/T$ ）が10～1000である電子写真用トナーを用いた多色現像方法が提供できる。電子写真用トナーとして、請求項1～13のいずれか一項に記載の本発明のトナーを好ましく用いることができる。

## 【0035】

また、複数の現像装置によって現像された現像剤を中間転写体を用いて転写する際に、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量M（重量%）と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量T（重量%）の比（ $M/T$ ）が10～1000であることを特徴とする電子写真用トナーを用いた多色転写方法が提供できる。電子写真用トナーとして、請求項1～13のいずれか一項に記載の本発明のトナーを好ましく用いることができる。

## 【0036】

また、複数の感光体上に複数の現像装置によって現像された現像剤を中間転写体を用いて各色順次転写する際に、粒子表面に存在する帯電制御剤固有元素量M（重量%）と粒子全体に存在する帯電制御剤に含まれる固有の元素量T（重量%）の比（ $M/T$ ）が10～1000である電子写真用トナーを用いた多色転写方法が提供できる。電子写真用トナーとして、請求項1～13のいずれか一項に記載の本発明のトナーを好ましく用いることができる。

## 【 0 0 3 7 】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明における実施の形態を詳細に説明するが、無論これらに制限されるものではない。

## 【 0 0 3 8 】

## (トナーの円形度)

トナーの形状の計測方法としては、粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である円形度が0.95から0.99の範囲のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ $\mu$ lとして前記装置によりトナーの形状を測定する。

## 【 0 0 3 9 】

## (表面元素量測定法)

本発明においては用いた全体の帯電制御剤のある一定以上の量が表面に存在することがトナーの形状が比較的球形に近い時、特に重要である。その表面存在量はESCA(XPS)によって表面から約5nmの深さを検出する方法によって求められる。例えばPHI社製1600S型X線光電子分光装置を用い、X線源としては、Mg K $\alpha$ 線を200Wの出力で用いる。0.8×2.0mmの分析領域にトナーを散布し、分析を行えばよい。測定された各元素ピーク強度より帯電制御剤に特徴的な、水素、炭素、酸素、希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第5周期までの元素の表面元素濃度をPHI社製提供の相対感度因子を用いて求めればよく、元素%(Atomic%)として求められる。得られた割

合と各原子量の積の総和にしめる特定元素の積の値がM値（重量％）となる。

#### 【0040】

（トナーの帯電性測定法）

平均粒径40～60  $\mu\text{m}$ のフェライトキャリア心材にシリコン樹脂を平均コート厚み0.2～0.3  $\mu\text{m}$ でコーティングしたキャリア6 gとトナー0.3 gを内径25 mm、長さ35 mmの円筒形ステンレス容器に入れ、ボールミル架台上で容器を280 rpmで回転させて混合し、帯電させる。一定時間攪拌した後に全量を取り出しブローオフ法により帯電量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）を求める。ここで、摩擦帯電立ち上り性（ $Q/M1$ ）／（ $Q/M2$ ）とは上記の攪拌条件における15秒後の帯電量（ $Q/M1$ ）と600秒後の帯電量（ $Q/M2$ ）の比を表す。

#### 【0041】

（粒子全体CCA量測定法）

粒子全体の帯電制御剤に含まれる固有の元素量は種々の測定法が適用できる。もちろんトナー製造時の帯電制御剤仕込み量を用いてもよいが、より正確には蛍光X線分析法によって求めることができる。試料3 gを10 t/cm<sup>2</sup>の圧力で錠剤成型器により40 mm  $\phi$ のペレットを作成し、波長分散型蛍光X線分析装置RIX3000（理学電気製）を用いて、分析すればよい。あらかじめ既知の量の帯電制御剤を用いて製造されたトナーによって、帯電制御剤の特徴元素のピーク強度によって検量線を作成しておくことが好ましい。得られた帯電制御剤含有量は重量％で表される。この値に特定元素がその帯電制御剤に含まれる割合をかけたものがT値（重量％）となる。

#### 【0042】

また粒子内部に帯電制御剤が存在しないことは、例えば帯電制御剤は溶解するがトナーに用いている樹脂、着色剤は溶解しないような溶剤を適宜選択し、粒子を十分に洗浄することによって、上述の測定法により検証することができる。

#### 【0043】

（ワックス分散径の測定）

本発明においては、ワックスの最大方向の粒径をもってワックス分散径とした。具体的には、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約100  $\mu\text{m}$ に超薄切片化し、

四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率 10000 倍で観察を行い、写真撮影し、50 個のトナー断面の写真を例えばニレコ社製画像評価装置ルーゼックス FT によって解析することにより、ワックスの分散状態を観察し絶対最大長（画像の周上の任意の 2 点間の最大の長さ）を測定し、平均化した。

## 【0044】

（トナーの粒度分布）

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター T A - I I 型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターカウンター T A - I I 型（コールター社製）を用いた。個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及び P C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター（NEC 製）を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % N a C l 水溶液を調製する。その他に、I S O T O N - I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 100 ~ 150 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくは 1 % のアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1 ~ 5 m l 加え、更に測定試料を 2 ~ 20 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行ない前記コールターカウンター T A - I I 型によりアパーチャーとして体積平均径が 4.01 から 8.0  $\mu$  m のトナーは 100  $\mu$  m アパーチャーを用いて、体積平均径が 2 から 4  $\mu$  m のトナーは 50  $\mu$  m アパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径（ $D_v$ ）及び個数分布から求めた個数平均粒径（ $D_n$ ）とその比  $D_v / D_n$  を求めた。

## 【0045】

（分子量分布測定法）

本発明のトナーの結着樹脂成分の分子量分布は、以下に示す方法により測定される。トナー約 1 g を三角フラスコで精秤した後、T H F（テトラヒドロフラン）10 ~ 20 g を加え、バインダー濃度 5 ~ 10 % の T H F 溶液とする。40℃ のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒と

してTHFを1ml/minの流速で流し、前記THF試料溶液20 $\mu$ lを注入する。試料の分子量は、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とリテンションタイムとの関係から算出する。検量線はポリスチレン標準試料を用いて作成される。単分散ポリスチレン標準試料としては、例えば東ソー社製の分子量 $2.7 \times 10^2 \sim 6.2 \times 10^6$ の範囲のものを使用する。検出器には屈折率(RI)検出器を使用する。カラムとしては、例えば東ソー社製のTSK gel、G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHを組み合わせて使用する。

#### 【0046】

本発明のトナーに用いる着色剤と結着樹脂は、例えば以下に示す構成材料からなるものである。

#### (結着樹脂)

ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ブロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフ

インワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【 0 0 4 7 】

(ウレア変性ポリエステル)

ウレア結合で変性されたポリエステル (i) としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【 0 0 4 8 】

ポリオール (1) としては、ジオール (1-1) 及び 3 価以上のポリオール (1-2) が挙げられ、(1-1) 単独、又は (1-1) と少量の (1-2) の混合物が好ましい。ジオール (1-1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ; ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上のポリオール (1-

2) としては、3～8 価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3 価以上のフェノール類（トリスフェノール P A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

## 【 0 0 4 9 】

ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2－1）及び 3 価以上のポリカルボン酸（2－2）が挙げられ、（2－1）単独、及び（2－1）と少量の（2－2）の混合物が好ましい。ジカルボン酸（2－1）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4～20 のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数 8～20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸（2－2）としては、炭素数 9～20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

## 【 0 0 5 0 】

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基  $[\text{OH}]$  とカルボキシル基  $[\text{COOH}]$  の当量比  $[\text{OH}] / [\text{COOH}]$  として、通常  $2 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは  $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは  $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$  である。

## 【 0 0 5 1 】

ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）

；芳香脂肪族ジイソシアネート（ $\alpha$ ， $\alpha$ ， $\alpha'$ ， $\alpha'$ －テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；及びこれら2種以上の併用が挙げられる。

## 【0052】

ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基〔NCO〕と、水酸基を有するポリエステルの水酸基〔OH〕の当量比〔NCO〕／〔OH〕として、通常5／1～1／1、好ましくは4／1～1．2／1、さらに好ましくは2．5／1～1．5／1である。〔NCO〕／〔OH〕が5を超えると低温定着性が悪化する。〔NCO〕のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常0．5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0．5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

## 【0053】

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1．5～3個、さらに好ましくは、平均1．8～2．5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

## 【0054】

アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、及びB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4，4' ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4，4'－ジアミノ－3，3'ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；及び脂肪族ジアミン（エチレンジアミン



、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。

3 価以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B 1 ~ B 5 のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 B 1 ~ B 5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B 1 及び B 1 と少量の B 2 の混合物である。

#### 【 0 0 5 5 】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、及びそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

#### 【 0 0 5 6 】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基  $[NCO]$  と、アミン類 (B) 中のアミノ基  $[NHx]$  の当量比  $[NCO] / [NHx]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[NCO] / [NHx]$  が 2 を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常  $100/0 \sim 10/90$  であり、好ましくは  $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$  である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【 0 0 5 7 】

本発明に用いられるウレア変性ポリエステル (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1 0 0 0 万、さらに好ましくは 3 万～1 0 0 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 2 0 0 0 0 以下、好ましくは 1 0 0 0 ～1 0 0 0 0、さらに好ましくは 2 0 0 0 ～8 0 0 0 である。2 0 0 0 0 を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

#### 【 0 0 5 8 】

##### (着色剤)

公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (1 0 G、5 G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (G R、A、R N、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、G R)、パーマネントイエロー (N C G)、バルカンファストイエロー (5 G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー B G L、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン B S、パーマネントレッド (F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H)、ファストスカーレット V D、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ボグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 1 0 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、

ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（R S、B C）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般に結着樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

#### 【0059】

この他トナー自身に離型性を持たせるために製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法（DSC）によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば（10℃／min）で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

#### 【0060】

（ワックス）

例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィン

が好ましく、さらには当該軟化点が $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ のポリオレフィンが好ましい。

#### 【0061】

(トナー母体粒子の製造法)

本発明のトナーは、少なくとも着色剤と結着樹脂を含有するトナー母体粒子が製造され、この粒子の表面に帯電制御剤を付与する工程を経て製造される。少なくとも着色剤と結着樹脂を含有するトナー母体粒子は、例えば以下に示す製造方法により製造することができる。その製造方法は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有する製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎又は分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

#### 【0062】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。

#### 【0063】

少なくとも結着樹脂、顔料等の着色剤、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

#### 【0064】

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

## 【 0 0 6 5 】

この溶融混練は、結着樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

## 【 0 0 6 6 】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際 ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

## 【 0 0 6 7 】

この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が  $3 \sim 20 \mu\text{m}$  の現像剤を製造する。その後サーフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、やハイブリダイザー（奈良機械製作所製）などの形状処理装置によって粒子形状を円形度  $0.95 \sim 0.99$  まで調節すればよい。

## 【 0 0 6 8 】

## （水系媒体中でのトナー製造法）

本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤で構成される母体となる粒子を以下のように製造し、表面に帯電制御剤を付与する工程を経て製造することもできる。すなわち、樹脂中に着色剤等が分散されたものを加熱、又は溶剤等を利用して、気流中や水系媒体中でトナー粒子サイズに分散して製造する方法（樹脂分散法）、重合性モノマー中に着色剤等が分散されたものを水系媒体中で分散して重合するいわゆる懸濁重合法、水系媒体中で乳化重合してできた微少な重合体粒子を着色剤等とともに集合、凝集させてトナー粒子サイズに成長させる乳化重合凝集法、モノマー溶液中から不溶な粒子を析出させる分散重合法等の粒子化技術によっても着色剤が含まれる樹脂粒子を製造することができる。このうち、懸濁重合法と樹脂分散法が特に簡便に球形粒子を製造できる点で好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

## 【 0 0 7 0 】

樹脂分散法の場合、トナー粒子にウレア結合を有する重合体を配合するには、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、（B）と反応させて形成してもよいし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル（i）を用いてもよい。水系媒体中でウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、帯電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

## 【 0 0 7 1 】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を  $2 \sim 8 \mu\text{m}$  にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常  $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは  $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$  である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常  $0.1 \sim 5$  分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは  $40 \sim 98^\circ\text{C}$  である。高温なほうが、ウ

レア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0072】

ビニル重合性モノマー、ウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常 50 ~ 2000 重量部、好ましくは 100 ~ 1000 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000 重量部を超えると製造コストが高くなる。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

#### 【0073】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンや N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0074】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数 2 ~ 10 のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ニルグルタミン酸ジナトリウム、3- [オメガフルオロアルキル (C6 ~ C11) オキシ] -1-アルキル (C3 ~ C4) スルホン酸ナトリウム、3- [オメガフルオロアルカノイル (

C6～C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11～C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7～C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4～C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6～C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる、

#### 【0075】

市販品を用いる場合には、商品名として、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友3M社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0076】

さらに、トナー組成物を含む油性相を分散させるためのカチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友3M社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0077】



また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0078】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させてもよい。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、又はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、又はその複素環を有するものなどのホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロー

スなどのセルロース類などが使用できる。

【 0 0 7 9 】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【 0 0 8 0 】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【 0 0 8 1 】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（i）や（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1，2-ジクロロエタン、1，1，2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒及び塩化メチレン、1，2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー（A）100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧又は減圧下にて加温し除去する。

【 0 0 8 2 】

伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用す

ることができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【 0 0 8 4 】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよいが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、又は粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、又は粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【 0 0 8 5 】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【 0 0 8 6 】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適

当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

# 【 0 0 8 7 】

## （帯電制御剤）

例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415やジルコニウム化合物のTN-105（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。このうち、特にサリチル酸誘導体の金属錯体又は塩が優れていて好ましい。

# 【 0 0 8 8 】

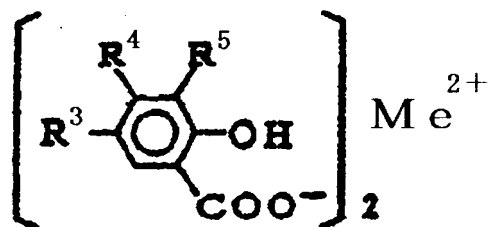
帯電制御剤は、好ましくは結晶性化合物で、応力等により1  $\mu$ mの微細な粒子に解砕されやすいものがより好ましい。これら帯電制御剤はあらかじめ粒子内部に入れておくこともできる。着色剤が含まれる樹脂粒子とともに攪拌処理する帯電制御剤粒子の量は着色剤が含まれる樹脂粒子100重量部に対し、好ましくは

0.01～2重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部、最も好ましくは0.1～0.5重量部用いることができる。

## 【0089】

帯電制御剤のうち、特に好ましいサリチル酸誘導体の金属錯体又は塩として、以下の化合物を例示できる。

## 【化1】



上記式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基あるいはアリル基であるが、特に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基あるいはアリル基が望ましい。ここで  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は同時に同じであっても異なってもよい。また  $\text{Me}$  は亜鉛、ニッケル、コバルト、銅及びクロムから選ばれるいずれかの金属である。)

## 【0090】

また、上記のサリチル酸誘導体の金属錯体又は塩は、CLARK, J. L, Kao, H (1948) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2151に記載された方法によって容易に合成することができる。例えば、溶媒中に2モルのサリチル酸ナトリウム塩（サリチル酸誘導体のナトリウム塩を含む）と、1モルの塩化亜鉛とを添加し混合し、加温して攪拌することにより亜鉛塩として得ることができる。この金属塩は白色を呈する結晶であり、トナーバインダー中に分散させた場合にも着色を示さないものである。金属塩が亜鉛塩以外のものについても、上記の方法に準じて製造することができる。

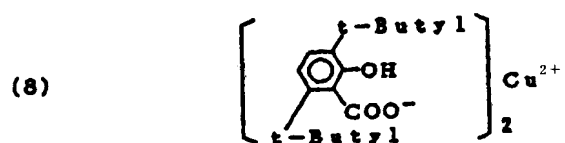
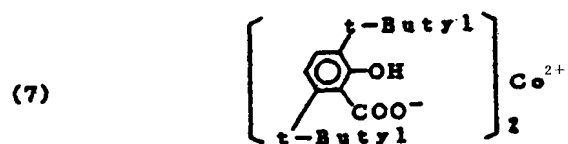
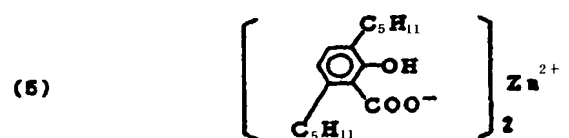
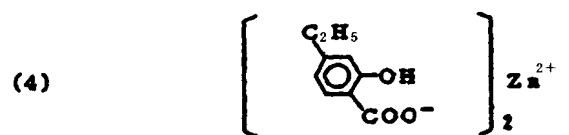
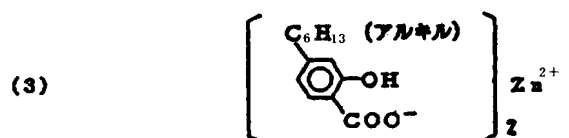
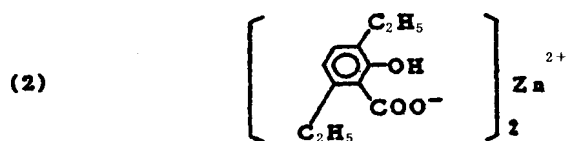
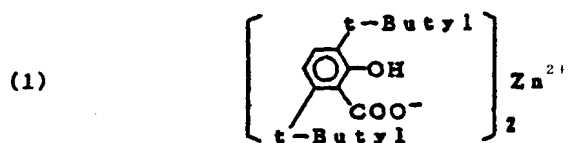
## 【0091】

本サリチル酸誘導体の金属錯体又は塩の配合量は、結着樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは、0.5～5重量部程度である。

【0092】

なお、上記のサリチル酸誘導体の金属錯体又は塩本化合物の具体例としては、以下に示すもの等が上げられる。

【化2】



## 【 0 0 9 3 】

(外添剤粒子)

外添剤粒子としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5 \sim 500\text{ nm}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

## 【 0 0 9 4 】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

## 【 0 0 9 5 】

このような外添剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシリコーンオイル、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。

## 【 0 0 9 6 】

また、本発明における外添剤粒子には感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤も含まれる。例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリマー微粒子などの滑剤粒子を挙げることかできる

。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

## 【0097】

## (表面処理方法)

本発明の製造法においては、主に着色剤と結着樹脂で構成されるトナー母体粒子と少なくとも帯電制御剤粒子からなる粒子同士を容器中で回転体を用いて混合する。この工程でトナーに帯電性が付与される。そこで、少なくとも着色剤と樹脂を含む、例えば上記のように製造したトナー母体粒子、及び帯電制御剤粒子を上記の攪拌処理装置に入れ、回転体の周速が好ましくは $40 \sim 150 \text{ m/s}$ より好ましくは $60 \sim 120 \text{ m/s}$ で数秒から数十分の間、処理すればよい。またこの処理を数回から数十回繰り返してもよい。粒子同士の凝集性が強い場合にはあらかじめ着色剤と樹脂を含む粒子のみを数十 $\text{m/s}$ の周速で処理して流動性を高めてから処理することもできる。

## 【0098】

また流動性を高める意味で先に挙げた外添剤を加えて混合することもできる。外添剤を加えるタイミングは着色剤と樹脂を含む粒子へ帯電制御剤粒子を加える前に外添剤を加える方法、同時にすべてを加える方法、帯電制御剤粒子により処理した後に加える方法、例えば一部の流動性向上に効果のある外添剤を着色剤と樹脂を含む粒子と帯電制御剤粒子の処理時に用い、残りの現像性、転写性に効果のある外添剤粒子をその後混合する方法等適宜目的に沿って用いることができる。

## 【0099】

また、本発明における外添剤粒子には感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤も含まれる。例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリマー微粒子などの滑剤粒子を挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

## 【0100】



## (二成分系現像剤)

二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 $\mu$ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 $\mu$ m以下のものが好ましい。平均粒子径が1 $\mu$ mよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

## 【0101】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

## 【0102】

## (フルカラー画像現像方法)

また、本発明における特定の円形度と特定の表面の帯電制御剤量と全体帯電制御剤量の比を有すフルカラー用トナーを用いると、多数回の現像を順次行い、転写

媒体上に順次重ねて転写していく非磁性一成分フルカラープロセスや二成分フルカラープロセスにおいて特にハーフトーンの均一再現性にその効果を有効に利用できる。

## 【 0 1 0 3 】

また、いったん中間転写体に現像剤を転写し、その後に最終転写媒体に転写するプロセスにおいては、本発明のトナーは、その形状と表面の帯電特性により、高画質を維持したまま高い転写効率で画像を形成できるため、非常に適している。

## 【 0 1 0 4 】

本発明の転写方法又は現像方法を用いたフルカラー非磁性一成分又は二成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、コロナ帯電器や導電性ブラシ帯電器、ローラー帯電器及び露光装置によって単一の感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

## 【 0 1 0 5 】

また本発明の転写方法又は現像方法を用いたフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色の現像装置によって、それぞれの色に対応した複数の感光体上に、各色に分割された静電潜像を導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって形成し、対応する色の現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

## 【 0 1 0 6 】

この場合、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが好ましい。また、感光体上の静電潜像と現像ローラを直接接触させて感光体よりも高速で現像ローラを回転させて現像することが好ましい。

## 【 0 1 0 7 】

本発明のトナーは、従来公知であるコロトロン転写装置を備えた電子写真現像

装置に用いてもその転写性は改善できるが、静電荷像担持体表面に中間転写材を介し転写手段を当接させトナー像を中間転写材に静電転写する電子写真現像装置に用いた場合、その効果はとりわけ有効なものとなる。

## 【 0 1 0 8 】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

## 【 0 1 0 9 】

## (実施例 1)

水 6 0 0 部

P i g m e n t   B l u e   1 5 : 3   含水ケーキ (固形分 5 0 %)

1 2 0 0 部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 2 5、GPCによる重量平均分子量  $M_w$  ; 1 5 0 0 0、 $M_w/M_n$  ; 4. 0、ピーク分子量 1 2 5 0 0、 $T_g$  ; 6 0 °C) 1 2 0 0 部を加え、1 5 0 °Cで 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加えさらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに 3 本ロールミルで 2 パスしマスターバッチ顔料を得た。

## 【 0 1 1 0 】

上記ポリエステル樹脂 1 0 0 部

上記マスターバッチ 3 部

サリチル酸亜鉛誘導体 (ボントロン E 8 4、オリエント化学社製)

2. 2 5 部

カルナウバワックス 5 部

上記材料をミキサーで混合後、2 本ロールミルのロール表面温度 1 5 0 °Cで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機 (I 式ミル ; 日本ニューマチック工業社製) (圧縮空気圧 4 k g / c m <sup>2</sup>) と旋回流による風力分級 (D S 分級機 ; 日本ニューマチック工業社製) を行い着色粒子を得た。さらにサーフュージョンシステム (ホソカワミクロン社製) により

気流設定温度を 2 5 0 °C、フィード量を 1 k g / h r に設定することにより球形化された着色粒子（トナー母体粒子）を得た。

## 【 0 1 1 1 】

得られた着色粉体（トナー母体粒子） 1 0 0 部

帯電制御剤（オリエント化学社製 ボントロン E - 8 4 ）

0 . 2 5 部

を Q 型ミキサー（三井鉱山社製）に仕込み、タービン型羽根の周速を 5 0 m / s に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 5 サイクル行い、合計の処理時間を 1 0 分間とした。さらに、疎水性シリカ（H 2 0 0 0、クラリアントジャパン社製）を 0 . 5 部添加し、周速を 1 5 m / s として 3 0 秒混合 1 分間休止を 5 サイクル行い、シアントナーを得た。

## 【 0 1 1 2 】

## （実施例 2）

実施例 1 において Q 型ミキサーで表面処理する粉体を

着色粉体 1 0 0 部

帯電制御剤（オリエント化学社製 ボントロン E - 8 4 ） 0 . 5 0 部

で仕込んだ他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

## 【 0 1 1 3 】

## （実施例 3）

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を 3 0 0 °C に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

## 【 0 1 1 4 】

## （実施例 4）

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を 3 0 0 °C に設定した。また Q 型ミキサーで表面処理する粉体を

着色粉体 1 0 0 部

帯電制御剤（オリエント化学社製 ボントロン E - 8 4 ） 0 . 5 0 部

で仕込んだ他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

## 【 0 1 1 5 】

## (実施例 5)

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を 3 0 0 °C に設定した。また、表面処理のタービン型羽根の周速を 1 6 0 m / s に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 1 6 】

## (実施例 6)

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を 3 0 0 °C に設定した。また、表面処理のタービン型羽根の周速を 8 0 m / s に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 1 7 】

## (実施例 7)

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を 3 0 0 °C に設定した。また、表面処理のタービン型羽根の周速を 1 2 0 m / s に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 1 8 】

## (実施例 8)

実施例 4 において溶融混練するトナーの処方から帯電制御剤を除いた。さらに表面処理する時に使用する帯電制御剤を 0 . 0 5 部に設定した他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 1 9 】

## (実施例 9)

実施例 4 において溶融混練するトナーの処方から帯電制御剤を除いた。さらに表面処理する時に使用する帯電制御剤を 0 . 2 5 部に設定した他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 2 0 】

## (実施例 1 0)

実施例 4 において溶融混練するトナーの処方から帯電制御剤を除いた。さらに表面処理する時に使用する帯電制御剤を 1 . 0 部に設定した他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 2 1 】

(実施例 1 1)

実施例 4 における粉碎処理のエア－圧を上げ（圧縮空気圧  $6 \text{ kg/cm}^2$ ）、分級機の旋回流速度をさらに上げる設定にした他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 2 2 】

(実施例 1 2)

実施例 4 における粉碎処理のエア－圧を上げ（圧縮空気圧  $6 \text{ kg/cm}^2$ ）、分級機の旋回流速度その他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 2 3 】

(実施例 1 3)

実施例 4 における粉碎処理のエア－圧を上げ（圧縮空気圧  $5 \text{ kg/cm}^2$ ）、分級機の旋回流速度をさらに上げる設定にした他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 2 4 】

(実施例 1 4)

実施例 4 における粉碎処理のエア－圧を上げ（圧縮空気圧  $5 \text{ kg/cm}^2$ ）、分級機の旋回流速度その他は実施例 4 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 2 5 】

(実施例 1 5)

懸濁重合による着色粒子及びトナー製造例

スチレン	1 6 5 g
n－ブチルアクリレート	3 5 g
P i g m e n t   B l u e   1 5 : 3   含水ケーキ（固形分 5 0 %）	1 0 g
スチレン－メタクリル酸共重合体	8 g
パラフィンワックス（ $m p = 7 0 ^\circ C$ ）	2 0 g

上記組成の混合物を 6 0 °C に加温し、TK ホモミキサー（特殊機化工業社製）にて 1 2 0 0 0 r p m で均一に溶解、分散した、これに重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-バレロニトリル）1 0 g を加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水 7 1 0 g に 0. 1 M 磷酸ナトリウム水溶液 4 5 0 g を加え、TK ホモミキサーにて 1 3 0 0 0 r p m で攪拌しながら 1. 0 M 塩化カルシウム 6 8 g を徐々に加え、磷酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TK ホモミキサーにて 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌翼を装備した反応装置を使用し、7 5 ~ 9 5 °C にて 5 ~ 1 5 時間反応させた。塩酸により磷酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、ついで濾過、洗浄、乾燥させた。

## 【0 1 2 6】

得られた着色粉体

1 0 0 部

帯電制御剤（オリエント化学社製 ボントロン E-84） 0. 2 5 部を Q 型ミキサー（三井鉱山社製）に仕込み、タービン型羽根の周速を 8 0 m / s に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 5 サイクル行い、合計の処理時間を 1 0 分間とした。さらに、疎水性シリカ（H 2 0 0 0、クラリアントジャパン社製）を 0. 5 部添加し、周速を 1 5 m / s として 3 0 秒混合 1 分間休止を 5 サイクル行い、シアントナーを得た。

## 【0 1 2 7】

（実施例 1 6）

ウレア基変性樹脂成分（溶解乳化方式）による着色粒子及びトナー製造例（トナーバインダーの合成）冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 7 2 4 部、イソフタル酸 2 7 6 部及びジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 °C で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 m m H g の減圧で 5 時間反応した後、1 6 0 °C まで冷却して、これに 3 2 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、8 0 °C まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフォロンジイソシアネート 1 8 8 部と 2 時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマーを得た。次いで合成したプレポリマー 2 6

7部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(2)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(2)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、混合ポリエステルの酢酸エチル/MEK溶液を得た。これを一部減圧乾燥し、トナーバインダーを単離した。そのT<sub>g</sub>は62℃であった。

## 【0128】

(着色粒子の製造)

ビーカー内に前記混合ポリエステルの酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81℃、溶融粘度25cps)20部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒及び温度計付のフラスコに移し、80℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、塩酸洗浄、水洗浄、乾燥した後、風力分級し、着色粒子を得た。

## 【0129】

得られた着色粉体

100部

帯電制御剤(オリエント化学社製 ボントロン E-84) 0.25部をQ型ミキサー(三井鉱山社製)に仕込み、タービン型羽根の周速を100m/sに設定し、2分間運転、1分間休止を5サイクル行い、合計の処理時間を10分間とした。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5部添加し、周速を15m/sとして30秒混合1分間休止を5サイクル行い、シアントナーを得た。



【 0 1 3 0 】

(比較例 1)

実施例 1 における表面処理のタービン型羽根の周速を  $30 \text{ m/s}$  に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 3 1 】

(比較例 2)

実施例 1 において溶融混練するトナーの帯電制御剤を 1.25 部用いた。さらに表面処理する時に使用する帯電制御剤を 1.25 部に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

実施例 1 における表面処理のタービン型羽根の周速を  $160 \text{ m/s}$  に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 3 2 】

(比較例 3)

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を  $200^{\circ}\text{C}$  に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 3 3 】

(比較例 4)

実施例 1 における球形化処理の気流設定温度を  $350^{\circ}\text{C}$  に設定した他は実施例 1 と同様な条件で製造し、シアントナーを得た。

【 0 1 3 4 】

以上のトナーの製造条件をまとめたものを表 1 に示す。

【表 1】

表 1 トナー製造条件

	製法	形状調節	帯電制御剤量		表面処理
	粒子製法	サーフュージョン 処理温度 (°C)	内添量 (重量%)	表面処理量 (重量%)	周速 (m/s)
実施例 1	粉碎分級	250	2.25	0.25	50
実施例 2	粉碎分級	250	2.25	0.50	50
実施例 3	粉碎分級	300	2.25	0.25	50
実施例 4	粉碎分級	300	2.25	0.50	50
実施例 5	粉碎分級	300	2.25	0.25	160
実施例 6	粉碎分級	300	2.25	0.25	80
実施例 7	粉碎分級	300	2.25	0.25	120
実施例 8	粉碎分級	250	0	0.05	50
実施例 9	粉碎分級	250	0	0.25	50
実施例 10	粉碎分級	250	0	1.00	50
実施例 11	粉碎分級(条件変更)	250	2.25	0.25	50
実施例 12	粉碎分級(条件変更)	250	2.25	0.25	50
実施例 13	粉碎分級(条件変更)	250	2.25	0.25	50
実施例 14	粉碎分級(条件変更)	250	2.25	0.25	50
実施例 15	懸濁重合法		0	0.25	80
実施例 16	ポリマー懸濁法		0	0.25	100
比較例 1	粉碎分級	250	2.25	0.25	30
比較例 2	粉碎分級	250	2.25	0.25	160
比較例 3	粉碎分級	200	2.25	0.25	50
比較例 4	粉碎分級	350	2.25	0.25	50

【0 1 3 5】

実施例 1 で得られたトナーを蛍光 X 線測定によって帯電制御剤量を亜鉛をもとに求めた結果、2. 5 1 重量%であった。したがってこの帯電制御剤に占める亜鉛元素の占める割合は 1 1. 6 % であるので、亜鉛元素に換算した T 値は 0. 2 9 1 重量%となる。また X P S による測定では炭素 8 3. 9 %、窒素 0. 9 3 %、酸素 1 2. 6 %、塩素 0. 9 4 %、亜鉛 1. 6 3 % であった。したがって亜鉛元素の表面に占める重量割合 M 値はそれぞれの原子量で重みをつけると 7. 8 3 % となり、M / T は 2 7 と算出された。この時の X P S 測定のワイドスペクトルを図 1 に、ナロースペクトルを図 2 及び図 3 に示す。図 1 から分かるように、トナー粒子表面にはいずれも C 及び O が強く検出され、その他、Z n、N、C l が認められた。図 2 及び 3 には、これら測定された元素の帰属、化学状態を示した。これら測定された各元素のピーク強度に基づいて、上記の表面原子濃度を見積

もった。なお、表面原子濃度の計算には、P H I 社提供の相対感度因子を用いた。

# 【 0 1 3 6 】

同様にして、すべてのトナーについての全体と表面の帯電制御剤固有元素の含有量とその比を求めた。表 2 に得られた値とその他のトナー特性値を示す。

【表 2】

表 2 得られたトナーの特性値

	円形度	帯電制御剤 含有量 (重量%)	XPS 測定値 (元素%)	M/T	立ち上り 性	体積 平均径 ( $\mu\text{m}$ )	体積個数比 (Dv/Dn)
実施例 1	0.962	2.51	1.63	27	0.55	9.3	1.31
実施例 2	0.965	2.5	5.95	98	0.62	9.1	1.33
実施例 3	0.975	2.49	8.86	147	0.51	8.6	1.28
実施例 4	0.976	2.55	20.9	340	0.45	8.2	1.35
実施例 5	0.98	2.48	23.2	387	1.35	8.6	1.25
実施例 6	0.973	2.47	25.3	424	0.75	8.3	1.26
実施例 7	0.972	2.5	23.9	395	1.15	8.9	1.3
実施例 8	0.978	0.05	0.26	216	0.25	8.8	1.28
実施例 9	0.972	0.24	3	517	0.45	9.5	1.26
実施例 10	0.97	1.01	18.5	757	0.68	9	1.3
実施例 11	0.976	2.5	20.8	345	0.55	5.5	1.18
実施例 12	0.973	2.53	18.3	299	0.45	5.3	1.25
実施例 13	0.979	2.47	23.1	387	0.62	7.5	1.17
実施例 14	0.975	2.48	20.1	335	0.33	7.7	1.26
実施例 15	0.98	0.26	4.55	724	0.92	5.1	1.15
実施例 16	0.985	0.25	4.55	753	0.99	4	1.13
比較例 1	0.963	2.52	0.20	8	0.34	8.3	1.31
比較例 2	0.964	2.49	69.7	1158	0.55	8.6	1.28
比較例 3	0.953	2.5	3.33	55	0.45	9	1.29
比較例 4	0.992	2.48	5.51	92	0.62	8.8	1.3

# 【 0 1 3 7 】

(評価方法)

各トナー 4 色の現像部が現像剤を 1 つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に 4 色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンター イプシオ 5 0 0 0 (リコー社製、評価機 A と呼ぶ) と 4 色用の現像部と 4 色用の感光体を有し、紙等に順次転写する方式のフルカラー LED プリンター GL 8 3 0 0 (富士通社製、評価機 B と呼ぶ) により評価した。いずれのマシンの現像部も弾性体からなる現像ローラーと層厚規制のステンレスブレードか

らなる非磁性一成分現像ユニットを搭載しており、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式で、感光体上の静電潜像と現像ロールを直接接触させて、現像ロールの線速は感光体よりも高速で（それぞれ感光体の1.5倍と1.2倍）現像ロールを回転させて現像する方式である。

### 【0138】

#### 1) 転写性

転写性の悪いトナーは厚紙を転写紙として用いた場合、転写時の圧縮を受け、転写紙上に移る確率が低くなる。特にライン部、文字部のトナー層の高い部分に表われ易い。従って評価はシアン用現像部にそれぞれ評価用トナーを入れ、専用チャート（5%画像面積）のA4紙を1万枚ランニングした後に、官製はがき上に、文字チャート（「機械」の羅列 1行19文字、10ポイント、明朝）のコピーを行い、各行の転写抜け（虫喰い）文字の個数を数えて、その転写抜け（虫喰い）文字の個数の程度で相対評価を行った。

非常によい；ランク5、よい；ランク4、普通；ランク3、悪い；ランク2  
非常に悪い；ランク1である。

### 【0139】

#### 2) 地肌汚れ（スタート時、ランニング後）

白紙画像を現像中に停止させ、試験トナー現像後の感光体上のトナーをテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター（X-Rite社製）により測定した。表2中の上段の数値は評価機Aのもの、下段の数値は評価機Bの結果である。

これをランニングスタート時と1万枚ランニングした後に行なった。ランニングスタート時は帯電の立ち上り性能の悪いトナーが地肌汚れを起こし易く、ランニングした後は長時間の使用、マシン内での滞留中にトナーの帯電性能が低下したり、帯電部材等を汚染し易いトナーが地肌汚れを起こし易い。

### 【0140】

#### 3) ヘイズ度

上記単色画像サンプルを、転写紙としてリコー製のOHPシート（タイプPP

C-DX) を用い、定着ローラー表面温度が $160^{\circ}\text{C}$  の時のサンプルのヘイズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューター HGM-2DP 型により測定した。

このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHPシートを用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30%以下が好ましく、特に25%以下である場合が好ましい。

【0141】

5) ランニング時細線再現性

先の評価機で1万枚ランニングした後、600dpiの細線画像を出力させ、細線のにじみ度合いを段階見本と比較した。ランク1が最低、ランク5が最高である。これを画像の4個所で行い平均を求めた。

【0142】

以下の表3及び表4に実施例及び比較例の評価結果をそれぞれ示す。なお、表3及び表4の中の上段の数値は評価機Aのもの、下段の数値は評価機Bの結果である。

【表 3】

表3 トナーの評価結果（実施例）

	転写性 ランク	地肌汚れ ランニング後	地肌汚れ スタート時	定着性 ヘイズ度	画像再現性 細線再現ランク
実施例1	3	0.05	0.23	45	1
	2	0.04	0.22	36	1
実施例2	3	0.01	0.21	65	2
	2	0.03	0.25	55	2
実施例3	4	0.01	0.15	55	2
	3	0.02	0.16	46	2
実施例4	4	0.06	0.22	78	1
	3	0.07	0.22	68	1
実施例5	4	0.28	0.15	68	2
	4	0.22	0.16	59	1
実施例6	4	0.06	0.07	46	1
	3	0.07	0.09	36	2
実施例7	4	0.07	0.01	52	2
	3	0.08	0.01	48	2
実施例8	4	0.07	0.24	13	2
	3	0.08	0.26	11	2
実施例9	4	0.04	0.11	19	1
	4	0.03	0.20	15	1
実施例10	4	0.02	0.08	26	1
	3	0.01	0.13	22	1
実施例11	4	0.09	0.25	55	4
	4	0.10	0.28	48	5
実施例12	4	0.08	0.23	48	3
	3	0.07	0.20	39	4
実施例13	4	0.03	0.28	62	4
	3	0.03	0.26	58	3
実施例14	4	0.07	0.3	68	3
	4	0.06	0.36	67	2
実施例15	5	0.01	0.01	20	4
	4	0.02	0.02	15	5
実施例16	5	0	0	11	5
	5	0	0.01	9	5

【 0 1 4 3 】

【表 4】

表 4 トナーの評価結果（比較例）

	転写性 ランク	地肌汚れ ランニング後	地肌汚れ スタート時	定着性 ヘイズ度	画像再現性 細線再現ランク
比較例1	3	0.33	0.28	68	1
	2	0.40	0.33	66	1
比較例2	3	画像濡度低く評価不能		74	1
	2			82	1
比較例3	1	0.08	0.33	77	2
	1	0.10	0.44	77	2
比較例4	画像のちりが 激しく 評価不能	0.09	0.28	65	1
		0.12	0.33	56	1

【 0 1 4 4 】

## 評価結果のまとめ

表 3 及び表 4 に示した結果より、実施例と比較例を比較すると、実施例で製造した本発明の電子写真用トナーについて、次の 1) ～ 5) の優位点が明らかとなった。

1) 円形度と表面帯電制御剤濃度が本発明の範囲のものがランニング時の転写性と地肌汚れに優れる。

2) さらに帯電立ち上り性が本発明の範囲のものがマシンスタート時の地肌汚れに優れる。

3) さらにトナーに内部帯電制御剤の存在しない時に、定着後のトナーの透明性に優れる。

4) また本発明の粒子径、粒度分布のトナーがランニング時の細線再現性に優れる。

5) 水系媒体中で製造された粒子の場合にはこれらの全体の品質が格段にすぐれ、これはその形状、粒度分布、が粒子内部には帯電制御剤を存在させずに本発明の表面処理を行なったことが相乗的に作用した結果である。

【 0 1 4 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来技術に比較して比較的球状の形態の小粒径で狭い分布のトナーであっても、トナーが補給された時やキャリアと接触したり、現像スリー

ブ上に乗せられた時の帯電速度が速く、トナー粒子間で帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が表現できる電子写真用トナーを提供できる。さらに低温定着性と高い透明性、優れた離型温度幅を有する電子写真用トナーを提供できる。

## 【 0 1 4 6 】

さらに水系媒体から製造された球形で小粒径のトナーにおいても帯電速度が速く、トナー粒子間で、帯電性のばらつきの少ない、高品位の画像が表現できる帯電特性が制御されたトナーとそのようなトナー表面へ帯電制御剤を均一に付着させる処理方法を提供できる。

## 【 0 1 4 7 】

さらに以上述べたようなトナー粒子のフルカラーによる多色現像方法を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で製造したトナーに含まれる帯電制御剤の、広い範囲の X P S スペクトルである。

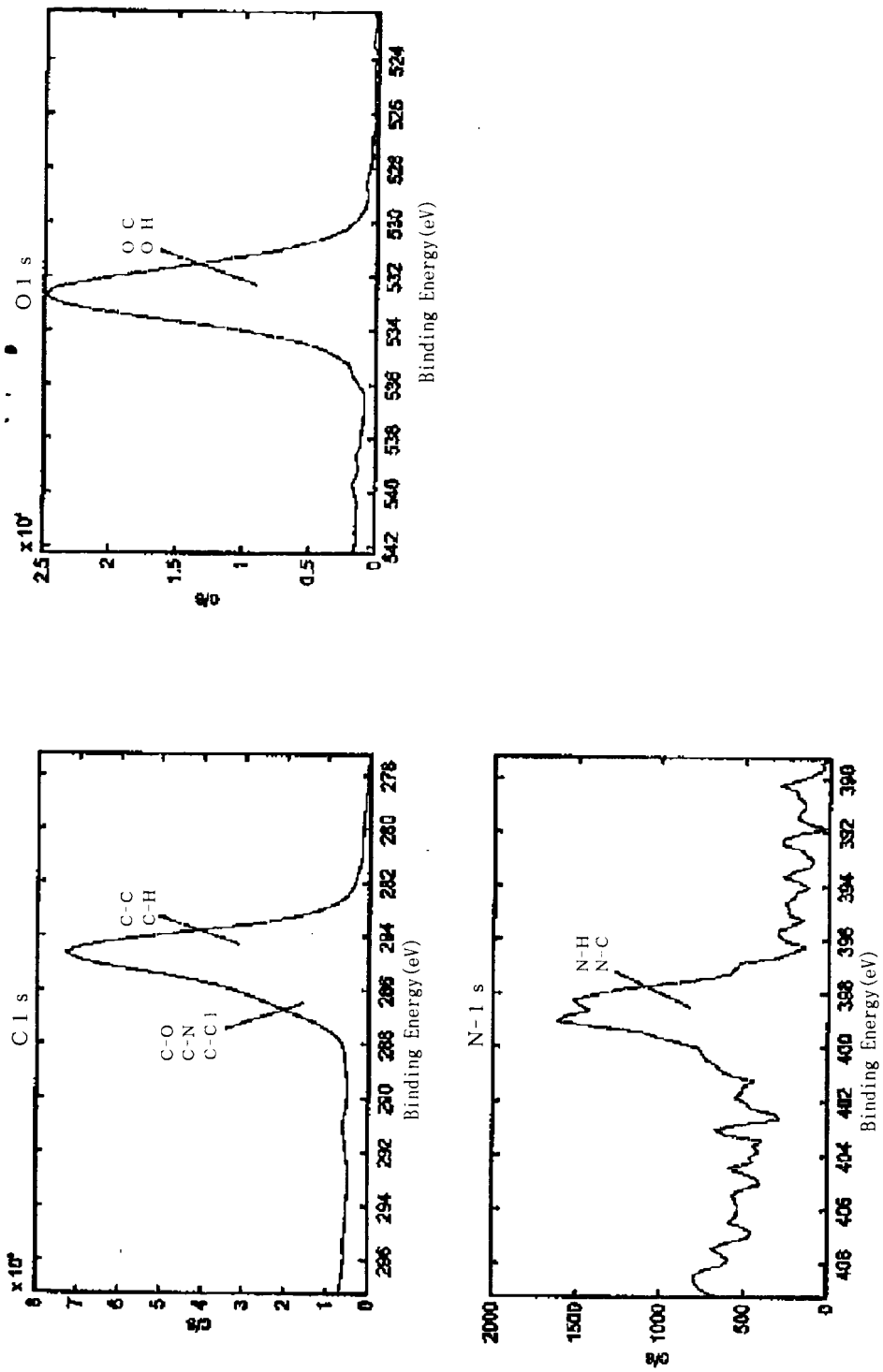
【図 2】 実施例 1 で製造したトナーに含まれる帯電制御剤の、狭い範囲の X P S スペクトルである。

【図 3】 実施例 1 で製造したトナーに含まれる帯電制御剤の、別の狭い範囲の X P S スペクトルである。

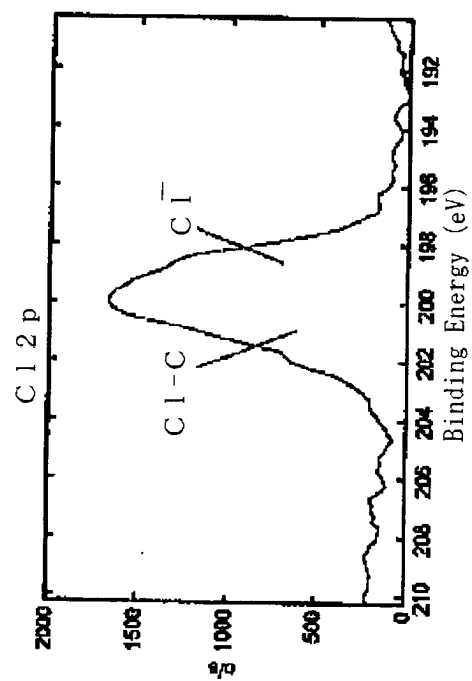
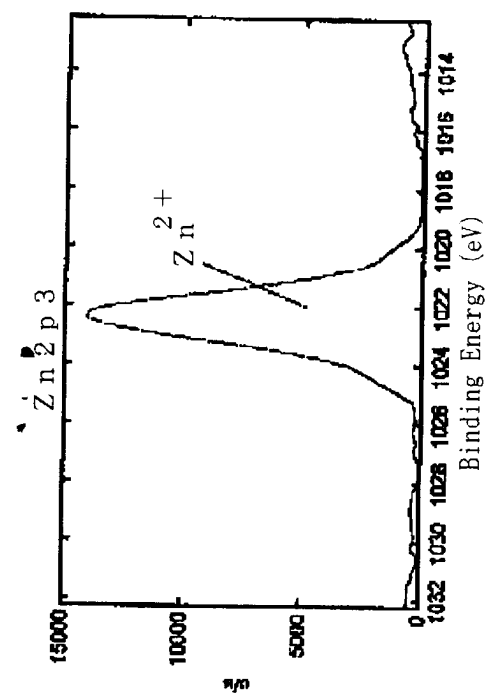




【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 球状に近い形状の小粒径トナーであっても、帯電性にばらつきがなく、高品質の画像形成の可能な電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤からなるトナー母体粒子と、帯電制御剤とを含有し、トナーの円形度が0.96～0.99であり、帯電制御剤以外の成分には存在せず帯電制御剤のみに存在する水素、炭素、酸素及び希ガス元素を除く長周期型の周期律表における第5周期までの一元素に対してXPSによって測定されたトナー表面に存在する元素量M（重量％）と、同じ元素に対して粒子全体に存在する元素量T（重量％）との比（M/T）が10～1000であることを特徴とする。これにより、トナー粒子の帯電性を良好に制御できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
氏 名 株式会社リコー